



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0097717
(43) 공개일자 2015년08월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 2/38 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
C08G 18/56 (2006.01) *C08G 65/16* (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01) *C08G 65/332* (2006.01)
- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08G 2/38 (2013.01)
C08G 18/48 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7019349
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월18일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년07월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/077049
- (87) 국제공개번호 WO 2014/095971
 국제공개일자 2014년06월26일
- (30) 우선권주장
 12199053.5 2012년12월21일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 바이엘 머티리얼사이언스 아게
 독일 51368 레버쿠젠
- (72) 발명자
 필러 토마스 에른스트
 독일 52062 아헨 하인리히살레 64
 귀틀러 크리스토프
 독일 50735 쾰른 암 보타니켄 가르텐 42
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 최규팔

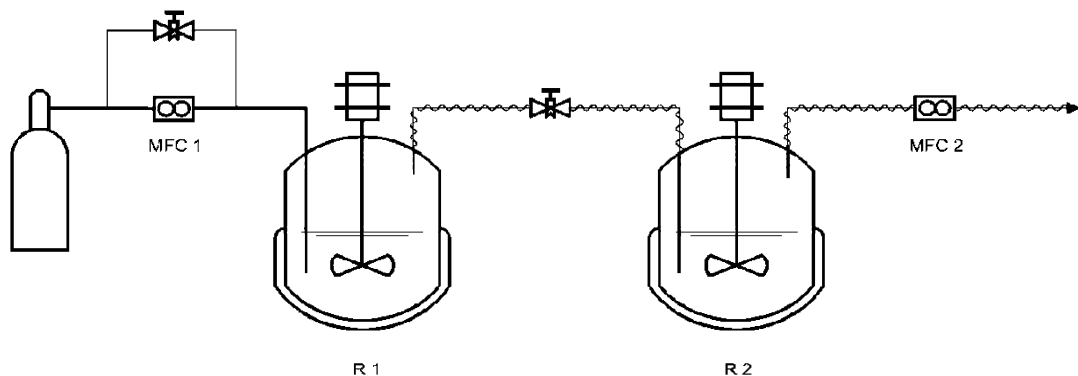
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체**

(57) 요약

본 발명은 포름알데히드를 반응 베슬에서 촉매의 존재하에 중합시키는 단계를 포함하고, 포름알데히드의 중합을 또한 적어도 2개의 체레비티노프(Zerewitinoff)-활성 H 원자를 가지는 스타터 화합물의 존재하에 수행하여 중간체 생성물을 제공하고, 이렇게 얻은 중간체를 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르와 반응시켜 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 제공하는 것을 특징으로 하는, 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법으로 수득할 수 있는 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 및 그의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08G 18/4825 (2013.01)
C08G 18/4829 (2013.01)
C08G 18/4887 (2013.01)
C08G 18/56 (2013.01)
C08G 65/16 (2013.01)
C08G 65/3314 (2013.01)
C08G 65/332 (2013.01)

(72) 발명자

라이트너 발터

독일 52074 아헨 브뤼셀러 링 37

포그트 헨니히

독일 52066 아헨 암 쿵페로펜 12

바라트 가보르

독일 52076 아헨 알버트-슈바이처-슈트라세 7

특허청구의 범위

청구항 1

포름알데히드를 반응 베슬에서 촉매의 존재하에 중합시키는 단계를 포함하고,

포름알데히드의 중합을 또한 적어도 2개의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자를 가지는 스타터 화합물의 존재하에 수행하여 수평균 분자량이 < 4500 g/mol인 중간체를 제공하고, 이렇게 얻은 중간체를 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르와 반응시켜 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 제공하는 것을 특징으로 하는,

관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 염기성 촉매 및/또는 루이스-산성 촉매의 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중간체와 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 반응이 선행 포름알데히드의 중합과 동일한 촉매의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 스타터 분자의 수평균 분자량이 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 4470 g/mol, 특히 ≥ 100 g/mol 내지 ≤ 3000 g/mol인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 스타터 분자가 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 에스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 및/또는 폴리아크릴레이트 폴리올의 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르가 지방족 또는 방향족 락톤, 락타이드, 사이클릭 카보네이트 및/또는 사이클릭 무수물의 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 있어서, 포름알데히드가 반응 베슬에 기체상 포름알데히드로서 도입되는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항중 어느 한 항에 있어서, 중합이 추가로 공단량체의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 획득할 수 있는 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체.

청구항 10

제9항에 있어서, 수평균 분자량이 $\leq 12\ 000$ g/mol인 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 20°C에서 점도가 $\leq 100\ 000$ mPa · s인 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체.

청구항 12

폴리아미드, 폴리우레탄, 세척 및 세정 조성물 제제, 시추 유체(drilling fluid), 연료 첨가제, 이온성 및 비이

온성 계면활성제, 윤활제, 제지 또는 텍스타일 제조용 공정 화학물질, 또는 화장품 제제의 제조를 위한, 제9항 내지 제11항중 어느 한 항에 따른 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 포름알데히드를 반응 베슬에서 촉매의 존재하에 중합시키는 단계를 포함하고, 포름알데히드의 중합을 또한 적어도 2개의 제레비티노프(Zerewitinoff)-활성 수소 원자를 가지는 스타터 화합물의 존재하에 수행하여 중간체를 제공하고, 이 중간체를 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르와 반응시켜 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 제공하는 것을 특징으로 하는, 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 방법으로 수득할 수 있는 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] JP 2007 211082 A호는 ≥ 2500 의 당량을 가지는 폴리옥시알킬렌 폴리올을 포름알데히드, 포름알데히드 올리고머 또는 포름알데히드 중합체와 반응시켜 폴리옥시메틸렌-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체를 제공하는 것을 개시한다. 고분자량의 폴리옥시알킬렌 폴리올이 사용되기 때문에, 생성된 폴리옥시메틸렌-폴리옥시알킬렌 블록 공중합체는 분자량이 5000 g/mol을 초과하고, 따라서 폴리우레탄 단위로 적합하지 않다.

[0003] GB 807589호는 폴리옥시메틸렌 단위를 다른 중합체 및 중축합물 단위와 함께 함유하는 블록 공중합체를 개시한다. 개시된 블록 공중합체 역시 분자량이 4500 g/mol을 초과한다. 그런데, 고분자량의 중합체는 폴리우레탄 또는 폴리아미드 단위로 사용하기에 적합치 않다. US 3,979,479호는 폴리락톤 및 폴리락탐 블록과 함께 폴리옥시메틸렌 블록을 포함하는 특정 블록 공중합체의 2 단계 제조방법을 개시한다.

[0004] JP 2007 211082호, GB 807589호 및 US 3,979,479호는 아세트산 무수물로의 아실화로 중간체의 종결 OH 그룹을 안정화하는 것에 대해 개시한다. 이렇게 제조된 블록 공중합체는 아세테이트 래디칼을 말단 그룹으로 함유하기 때문에, 폴리우레탄, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 아미드로 추가 전환하는 것이 가능하지 않다.

[0005] US 3,218,295호 역시 폴리옥시메틸렌 블록을 함유하는 블록 공중합체를 개시하고 있는데, 여기서는 중간체가 아세트산 무수물과 반응된다. 그러나, 비반응성 아세테이트 말단 그룹만이 존재하기 때문에 생성물의 추가 반응은 가능하지 않다.

[0006] EP 1 418 190 A1호는 $\geq 15\ 000$ g/mol의 분자량을 가지는 폴리에테르 디올 및 포름알데히드의 공중합체를 개시한다. 이들 중합체는 고분자량이기 때문에 폴리우레탄 단위로 사용하기에 적합치 않다.

[0007] US 3,754,053호는 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 세그먼트 및 적어도 2개의 폴리옥시알킬렌 세그먼트를 함유한, $\geq 10\ 000$ g/mol의 분자량을 가지는 블록 공중합체를 개시한다. 개시된 블록 공중합체는 근본적으로 최대 관능성이 $F \leq 2$ 로 제한된다. 그러나, 폴리우레탄 적용을 위해, 관능성 F가 2인 중합체뿐 아니라, 관능성 F가 > 2 인 중합체에 이르는 것 또한 특히 중요하다. 여기에 개시된 중합체 역시 고분자량이기 때문에 폴리우레탄 단위로 사용하기에 적합치 않다.

[0008] US 2002/0016395호 및 JP 04-306215호는 폴리옥시메틸렌 단위 및 폴리올레핀 단위를 함유하는 블록 공중합체를 개시한다. 이 역시, 발명의 생성물이 $\geq 10\ 000$ g/mol의 분자량을 가지기 때문에 폴리우레탄 단위로 사용하기에 적합치 않다.

[0009] 개시된 모든 폴리옥시메틸렌-함유 블록 공중합체는 분자량이 4500 g/mol을 초과하고 부대 특성(고점도, 저질량에 기초한 관능성) 때문에, 폴리우레탄 분야에서 예비중합체로 사용하기에 적합치 않다. 이로부터 제조된 폴리우레탄의 기계적 성질은 고분자량의 디올 및 폴리올이 사용되는 경우 저하된다.

[0010] 또한, 상기 인용된 개시로부터 아세트산 무수물로의 아실화로 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 안정화에 도달할 수 있음이 분명하다. 그러나, 아세트산 무수물로의 안정화는 폴리우레탄, 폴리아미드 또는 폴리에스테르 아미드로의 전환에 적합치 않은 비반응성 말단 그룹을 도입한다. 더욱이, 아세트산 무수물과의 반응은 생성물 혼합물로부터 부산물로서 제거되어야 하는 아세트산의 방출로 이어진다.

[0011] 폴리옥시메틸렌 단위뿐 아니라 올리고머성 구조 단위 및 카복실산- 또는 하이드록시-관능화된 말단 그룹을 함유하는 저분자량 이관능성 또는 고-관능성 블록 공중합체는 공지되지 않았다.

[0012] US 3,575,930호는 디하이드록시-종결 파라포름알데히드 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (여기서 n 은 2-64이다)를 디소시아네이트와 반응시켜 디올과의 반응시 폴리우레탄으로 전환될 수 있는 이소시아네이트-종결 폴리옥시메틸렌 중합체를 제공하는 것에 대해 개시한다. 사용된 파라포름알데히드는 추가적인 올리고머성 단위가 없고 유리전이 온도, 용점 및 점도 등 물리적 성질로 발현되는 그의 높은 부분 결정성 때문에 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와는 근본적으로 다르다

[0013] 반면, 이소시아네이트 또는 옥사졸린과의 반응에 카복실산- 또는 하이드록시-관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 사용하는 것에 대해서는 공지되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 따라서, 본 발명에서 다루고자 하는 문제는 적합한 카복실산- 또는 하이드록시-관능화된 말단 그룹을 가짐으로써 디- 또는 폴리이소시아네이트 또는 비스- 또는 폴리옥사졸린과의 반응에 적합하고, 평균 관능성 F 를 2 이상의 값으로 조절할 수 있는 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 이러한 문제가 포름알데히드를 반응 베슬에서 촉매의 존재하에 중합시키는 단계를 포함하고, 포름알데히드의 중합을 추가적으로 적어도 2개의 체레비티노프-활성 수소 원자를 가지는 스타터 화합물의 존재하에 행해 수평균 분자량이 < 4500 g/mol인 중간체를 얻고, 이 중간체를 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르와 반응시켜 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 제공하는 것을 특징으로 하는, 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조방법을 제공함으로써 본 발명에 따라 해결되었다.

발명의 효과

[0016] 생성된 관능화된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 기존의 이관능성 또는 고-관능성 중합체에 비해 다수의 이점을 제공한다.

[0017] 중간체와 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 반응으로 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 안정화 및 관능화가 이뤄진다. 이 반응에서, 개환에 따른 에스테르 또는 카보네이트 결합의 형성으로 하이드록실 또는 카복실산 그룹 형태의 관능성 말단 그룹이 도입된다. 이들 관능성 말단 그룹의 존재로 폴리우레탄, 폴리우레탄-유사 폴리아미드 또는 폴리에스테르 아미드로의 추가 전환이 가능하고, 이에 따라 생성된 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 사용에 대한 새로운 장이 열렸다.

[0018] 또한, 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르는 추가의 절단 생성물의 방출없이 생성물에 완전히 도입된다. 공지된 안정화 방법, 예를 들어 개방쇄 무수물과의 반응에 비해, 이는 유리한 원자 경제를 일으키고, 안정화가 아세트산 무수물로 수행되는 경우, 이들 절단 생성물, 예를 들어 아세트산을 제거하기 위한 추가적인 정제 단계가 필요없다.

[0019] 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 스타터 화합물의 길이에 대한 폴리옥시메틸렌 블록의 길이를 통해 유리전이 온도, 용융 범위 및 점도 등의 특정 물리적 성질이 조절될 수 있기 때문에 단일중합체에 비해 유리하다.

[0020] 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체내 부분 결정성은 동일 분자량의 폴리옥시메틸렌 단일중합체에 비해 전형적으로 낮고, 이는 마찬가지로 전형적으로 유리전이 온도, 용점 및 점도 저하로 이어진다. 추가로 스타터 화합물로부터 유래되는 추가적인 올리고머 블록의 존재는 전형적으로 화학 및 열 안정성을 증가시키게 된다. 순수한 폴리옥시메틸렌 중합체는 전형적으로 관능성이 $F \leq 2$ 로 제한된다. 관능성을 제어할 수 있는 가능한 방법은 없다. 이에 반해 관능성이 $F \geq 2$ 인 스타터 화합물을 사용하게 되면 관능성이 $F \geq 2$ 인 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체로 접근하는 것이 가능하다.

[0021] 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 관능성은 헤테로원자를 함유하고 중합체 쇄를 따라 종결 또는 배열된 탈보호가능한 관능성 그룹, 예를 들어 하이드록실 그룹, 티올 그룹, 아미노 그룹, 카복실산 그룹 또는 카복실산 유도체, 예를 들어 아미드를 통해 이룩된다. 바람직하게는, 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 평균 관능성, 즉 분자 쇄당 관능성 그룹의 평균 수는 사용된 스타터의 관능성을 통해 조절된다. 상이한 관능성 F

는 2, 3 등을 가지는 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 조합으로 평균 관능성 $F \geq 2$ 를 이루는 것이 가능하다.

[0022] 동일 분자량의 폴리에테르 폴리올에 비해, 상응하는 알킬렌 옥사이드로부터 제조된 폴리옥시알킬렌 단위의 비율이 폴리옥시메틸렌 분획으로 감소되어 생성물의 에너지 균형면에서 유리해진다. 주어진 분자량에 대해 유리전이 온도, 용융 범위 및 점도 등의 물리적 성질은 폴리에테르 블록에 대한 폴리옥시메틸렌 블록의 길이를 통해 조절될 수 있다.

[0023] 본 발명에서 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체란 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 블록 및 적어도 하나의 추가적인 올리고머성 블록을 함유하고 바람직하게는 4자리 중간 범위(mid-four-digit range)의 분자량을 초과하지 않는 중합성 화합물을 가리킨다.

[0024] 본 발명에서 폴리옥시메틸렌 블록은 서로 직접 결합된 적어도 하나 및 바람직하게는 최대 150개의 옥시메틸렌 단위를 포함한다. 본 발명에서 추가적인 올리고머성 블록은 폴리옥시메틸렌 블록과 구조적으로 상이하며 포름알데히드 이외의 단량체로부터 형성되나, 추가적인 올리고머성 블록내 옥시메틸렌 그룹의 존재가 배제되지는 않는다. 본 발명에서 추가적인 올리고머성 블록의 도입은 올리고머성 스타터 화합물을 사용함으로써 간단한 방식으로 행해질 수 있다. 이어서 올리고머성 스타터 화합물은 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체에 추가적인 올리고머성 블록으로 도입되거나, 또는 추가적인 올리고머성 블록의 일부이다. 올리고머성 스타터 화합물은, 임의로 본 발명의 포름알데히드 중합 단계 직전에, 상대적으로 저분자량의 단량체 및 임의로 스타터 화합물로부터 형성될 수 있다. 올리고머성 블록의 성질은 존재하는 단량체의 수 및 타입을 통해 조절될 수 있다.

[0025] 본 발명의 의미에서 중간체는 본 발명의 방법을 통해 < 4500 g/mol의 수평균 분자량으로 용이하게 조절될 수 있는, 스타터 화합물과 포름알데히드의 반응 후 반응 생성물의 의미로 이해하면 된다.

[0026] 본 발명에서 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체란 종결 그룹이 종결 그룹, 하나 이상의 상이한 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 총량에 기초해, 적어도 90 mol%, 바람직하게는 92.5 내지 100 mol%, 더욱 바람직하게는 95 내지 100 mol%의 정도로 유도되고, 상응하게 카복실산 또는 하이드록실 그룹을 말단 그룹으로 함유하는 본 발명과 관련된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 가리킨다.

[0027] 포름알데히드는 임의로 불활성 기체, 예를 들면 질소 또는 아르곤, 및/또는 기체상, 초임계 또는 액체 이산화탄소와의 혼합물로서 기체 상태로, 또는 포름알데히드 용액의 형태로 사용될 수 있다. 포름알데히드 용액은 포름알데히드 함량이 1 내지 37 중량%이고, 임의로 15 중량% 이하의 메탄올을 안정제로서 함유할 수 있는 수성 포름알데히드 용액일 수 있다. 선택적으로, 극성 유기 용매, 예를 들어 메탄올 또는 고급 일가- 또는 다가 알콜, 1,4-디옥산, 아세트니트릴, *N,N*-디메틸포름아미드 (DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드 (DMSO), 사이클릭 카보네이트, 예를 들면 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트, *N*-메틸피롤리돈 (NMP), 설펴란, 테트라메틸우레아, *N,N'*-디메틸에틸렌우레아 또는 이들 서로의 혼합물, 또는 물 및/또는 기타 용매와의 혼합물 중의 포름알데히드 용액이 사용가능하다. 용액중에 추가 물질의 존재도 또한 포함된다. 기체상 포름알데히드를 사용하는 것이 바람직하다. 기체상 포름알데히드와 아르곤 및/또는 이산화탄소의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 비프로톤성 극성 유기 용매, 예를 들어 1,4-디옥산, 아세트니트릴, *N,N*-디메틸포름아미드 (DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드 (DMSO), 사이클릭 카보네이트, 예를 들면 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트, *N*-메틸피롤리돈 (NMP), 설펴란, 테트라메틸우레아, *N,N'*-디메틸에틸렌우레아 또는 이들 서로의 혼합물 및/또는 기타 용매중의 포름알데히드 용액을 사용하는 것도 또한 바람직하다.

[0028] 다른 한편으로, 포름알데히드는 적합한 포름알데히드 공급원으로부터 동소에서(*in situ*) 생성될 수 있다. 포름알데히드 공급원은 전형적으로 옥시메틸렌 그룹의 형태로 화학적으로 결합된 포름알데히드를 함유하고 적합한 조건하에서 포름알데히드를 방출할 수 있는 물질일 수 있다. 방출에 적합한 조건은, 예를 들어, 승온 및/또는 촉매의 사용 및/또는 단량체 포름알데히드의 방출을 야기하는 산, 염기 또는 기타 시약의 존재를 포함할 수 있다. 바람직한 포름알데히드 공급원은 1,3,5-트리옥산, 파라포름알데히드, 폴리옥시메틸렌, 디메틸 아세탈, 1,3-디옥솔란, 1,3-디옥산 및/또는 1,3-디옥세판이고, 1,3,5-트리옥산 및 파라포름알데히드가 특히 바람직하다.

[0029] 본 발명에서 스타터 화합물은 수평균 분자량 M_n 이, 예를 들어, 100 내지 3000 g/mol인 이관능성 또는 고-관능성 화합물이다. 관능성은 헤테로원자를 함유하고 중합체 쇄를 따라 종결 또는 배열된 탈보호가능한 관능성 그룹, 예를 들어 하이드록실 그룹, 티올 그룹, 아미노 그룹, 카복실산 그룹 또는 카복실산 유도체, 예를 들어 아미드를 통해 이득된다. N, O 또는 S에 결합된 수소는 체레비티노프가 발견한 방법에 의해 메틸마그네슘 요오다이드와의 반응으로 메탄을 제공하는 경우 체레비티노프-활성 수소 (또는 "활성 수소")로서 칭해진다. 사용된

용매는, 예를 들어, 물, 메탄올 또는 고급 일가 또는 다가 알콜, 비극성 유기 용매, 예를 들어 선형 또는 분지형 알칸 또는 알칸 혼합물, 톨루엔, 다양한 크실렌 이성체 또는 그의 혼합물, 메시틸렌, 모노- 또는 폴리할로겐화 방향족 또는 알칸, 개방-쇄 또는 사이클릭 에테르, 예를 들어 테트라하이드로푸란 (THF) 또는 메틸 *tert*-부틸 에테르 (MTBE), 개방-쇄 또는 사이클릭 에스테르, 또는 극성 비프로톤성 용매, 예를 들어 1,4-디옥산, 아세토니트릴, *N,N*-디메틸포름아미드 (DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드 (DMSO), 사이클릭 카보네이트, 예를 들어 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트, *N*-메틸피롤리돈 (NMP), 설펍란, 테트라메틸우레아, *N,N'*-디메틸에틸렌우레아 또는 이들 서로의 혼합물, 물 및/또는 기타 용매와의 혼합물일 수 있다. 액체 또는 초임계 이산화탄소를 니트(neat) 형태 또는 상기 언급된 용매중 하나와의 혼합물로 용매로서 사용하는 것이 또한 가능하다. 개방-쇄 또는 사이클릭 에테르, 예를 들어 테트라하이드로푸란 (THF) 또는 메틸 *tert*-부틸 에테르 (MTBE), 개방-쇄 또는 사이클릭 에스테르, 극성 비프로톤성 용매, 예를 들어 1,4-디옥산, 아세토니트릴, *N,N*-디메틸포름아미드 (DMF), *N,N*-디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드 (DMSO), 사이클릭 카보네이트, 예를 들면 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트, *N*-메틸피롤리돈 (NMP), 설펍란, 테트라메틸우레아, *N,N'*-디메틸에틸렌우레아 또는 이들 서로의 혼합물 및/또는 기타 용매, 및 액체 또는 초임계 이산화탄소가 바람직하다. 용매 부재하의 반응이 특히 바람직하다.

[0030] 반응은 배치 공정, 반배치 공정 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 바람직한 반배치 공정에서, 스타터, 촉매 및 임의로 용매의 혼합물을 먼저 채우고, 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원을 니트 형태로 기체 또는 액체로 또는 용액으로 반응에 계량한다. 계량되는 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원중에 존재하는 포름알데히드 상당물의 양은 중간체의 목적하는 분자량에 이르도록 선택된다.

[0031] 반응은, 예를 들어 20 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 120℃ 및 더욱 바람직하게는 40 내지 120℃의 온도에서 수행된다. 화학적으로 결합된 포름알데히드를 함유하는 포름알데히드 공급원을 사용하는 경우, 반응 온도는 주어진 조건하에 포름알데히드를 방출하는데 필요한 온도보다 높다. 포름알데히드의 방출을 촉진하는 적합한 촉매의 존재하에서, 반응 온도는 비촉매화된 포름알데히드의 방출에 필요한 온도보다 낮을 수 있다. 일부의 경우, 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조를 위한 촉매는 또한 포름알데히드의 방출을 위한 촉매로서 기능한다.

[0032] 스타터 화합물 및 임의로 추가적인 공단량체의 존재하에서 포름알데히드의 중합동안 압력은 1 내지 200 bar이다. 기체상 포름알데히드를 사용하는 경우, 압력은 바람직하게는 5 내지 100 bar, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 bar이다.

[0033] 중합을 위한 반응 시간은, 예를 들어, 0.05 내지 120 시간, 바람직하게는 0.5 내지 48 시간, 더욱 바람직하게는 1 내지 24 시간이다. 반응 시간은 촉매, 포름알데히드 및 스타터 화합물이 반응 온도에서 직접 접촉하는 기간으로 간주된다. 특히 반배치 공정으로 수행하는 경우, 예를 들어 기체상 포름알데히드를 반응 혼합물로 도입하는 경우, 반응 시간은 계량된 포름알데히드 또는 계량된 포름알데히드 상당물로 유도된다.

[0034] 본 발명에서 촉매 및 스타터 화합물의 존재하에 포름알데히드의 중합으로 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 블록 및 적어도 하나의 추가적인 올리고머성 블록을 함유하는 중간체가 제공된다 (본 발명에서 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체). 생성된 중간체 (폴리옥시메틸렌 블록 공중합체)는 수평균 분자량 M_n 이 < 4500 g/mol이다.

[0035] 본 발명에서 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르는 환 시스템의 일부, 예를 들어 지방족 또는 방향족 락톤, 락타이드, 사이클릭 카보네이트, 및 지방족 또는 방향족 사이클릭 무수물로서 적어도 하나의 에스테르 또는 카보네이트 그룹을 함유하는 사이클릭 화합물이다.

[0036] 소정량의 포름알데히드 또는 포름알데히드 상당물 및 임의로 추가적인 공단량체의 계량 후, 생성된 옥시메틸렌 블록 공중합체 중간체는 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르 또는 다양한 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 혼합물과 반응된다.

[0037] 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 양은 추가적인 올리고머에 존재하는 관능성 그룹의 몰량으로 유도된다. 따라서 필요한 최소량은 다음과 같다:

[0038] $n_{\text{에스테르, 최소}} = (m_{\text{스타터}}/M.W._{\text{스타터}}) \times F_{\text{스타터}}$ (방정식 1),

[0039] 상기 식에서, $m_{\text{스타터}}$ 는 사용된 스타터 화합물의 질량이고, $M.W._{\text{스타터}}$ 는 그의 수평균 분자량이며, $F_{\text{스타터}}$ 는 그의 평균 관능성, 즉 스타터 분자당 관능성 그룹의 평균 수이다.

- [0040] 사이클릭 무수물을 사용하는 경우, 몰량은 1 내지 3 배, 바람직하게는 1 내지 2 배 및 더욱 바람직하게는 1 내지 1.5 배 $n_{\text{에스테르, 최소}}$ 이다. 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 중간체의 쇠 말단과의 반응으로 개환되고 에스테르 결합이 형성되는 동시에, 종결 카복실산이 형성된다. 따라서 각각의 쇠 말단에, 최대 1개의 사이클릭 무수물이 도입된다.
- [0041] 락톤, 락타이드 및 사이클릭 카보네이트를 사용하는 경우, 바람직한 몰량은 1 내지 50 배, 바람직하게는 2 내지 20 배 및 더욱 바람직하게는 5 내지 10 배 $n_{\text{에스테르, 최소}}$ 이다. 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 중간체의 쇠 말단과의 반응으로 개환되고 락톤 또는 락타이드의 경우는 에스테르 결합이 형성되고, 사이클릭 카보네이트의 경우는 카보네이트 결합이 형성된다. 두 경우 모두, 도입 후 종결 하이드록실 그룹이 존재한다. 후자는 추가의 락톤, 락타이드, 사이클릭 카보네이트와 반응할 수 있거나 또는, 그가 존재하는 경우 사이클릭 무수물과 반응하여, 존재하는 쇠 말단은 또한 임의로 사이클릭 무수물로부터 유래하는 산 그룹에 의해 종결된 락톤, 락타이드 및/또는 사이클릭 카보네이트의 단일- 또는 공중합체 블록일 수 있다.
- [0042] 사이클릭 탄산 또는 카복실산 에스테르는 니트 형태로(neat form) 계량될 수 있거나, 스타터 화합물 및 임의로 추가적인 공단량체의 존재하에 포름알데히드의 중합에 적합한 용매에 용해될 수 있다. 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르를 니트 형태로 계량 첨가하거나, 추가적인 올리고머 및 임의로 추가적인 공단량체의 존재하에 포름알데히드의 중합에 사용된 용매와 동일한 용매에 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0043] 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르는 20 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 120℃의 온도에서 계량될 수 있다. 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 총량은 하나 이상의 펄스물로 펄스 방식(pulsed manner)으로 또는 장기간에 걸쳐 연속적으로 계량될 수 있다.
- [0044] 사이클릭 탄산 또는 카복실산 에스테르는 대기압 또는 승압, 예를 들어 스타터 화합물 및 임의로 추가적인 공단량체의 존재하에 포름알데히드의 중합동안 사용된 압력하에 계량된다.
- [0045] 계량 작업을 마치고, 존재하는 임의의 압력을 해제하기 전 또는 후에, 반응 혼합물은 20 내지 200℃, 바람직하게는 20 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 80 내지 120℃의 온도에서 0.1 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 16 시간의 추가의 기간동안 교반된다.
- [0046] 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 반응 후, 존재하는 임의의 압력을 해제하기 전 또는 후에, 반응 혼합물에 존재하는 반응하지 않은 과잉 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르, 및 임의로 촉매물, 예를 들어 물, 수성 염기, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 금속 탄산수소염, 알칼리 금속 알콕사이드, 알칼리 금속 카복실레이트 또는 수성 암모니아 용액, 하나 이상의 탄산수소염, 인산염, 인산수소염 및/또는 인산이수소염과 조합하여 탄산염 및/또는 인산염의 혼합물을 함유하는 수성 완충 용액, 또는 알콜, 아민 또는 상기 언급된 2 이상의 성분들의 혼합물의 수단에 의해 탈활성화할 수 있다.
- [0047] 카복실산-종결 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체가 존재하는 경우, 분리에 앞서 존재하는 카복실산 그룹의 수에 기초해 등몰량 또는 과량의 에폭사이드와 추가 반응을 행하여 하이드록시-종결된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 획득할 수 있다. 에폭사이드와의 반응은 바람직하게는 반응 혼합물에 존재하는 임의의 반응하지 않은 과량의 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 임의의 탈활성화에 선행하여 행해진다.
- [0048] 본 발명의 관능화된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 분리를 위해, 존재하는 모든 압력 해제 후, 휘발 성분, 예를 들어 용매, 비반응 단량체 및/또는 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르, 또는 그의 가수분해 또는 아미노분해 생성물이, 예를 들어 진공 증류 또는 박막 증발에 의해 제거될 수 있다. 예를 들어 촉매, 비반응 단량체 및/또는 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르 또는 그의 가수분해 또는 아미노분해 생성물 및/또는 반응 혼합물에 존재하는 임의의 염을 제거하기 위한 추가적인 정제 단계, 예컨대 추출, 침전 및/또는 여과가 또한 포함된다.
- [0049] 본 발명의 방법으로 획득할 수 있는 관능화된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 부산물의 수준이 낮고 아무런 문제없이 처리될 수 있다.
- [0050] 이하 본 발명의 방법의 구체예들이 기술된다. 이들은 문맥에 반하지 않는 한, 필요에 따라 조합될 수 있다.
- [0051] 생성된 중간체 (폴리옥시메틸렌 블록 공중합체)는 < 4500 g/mol, 바람직하게는 ≤ 3500 g/mol, 및 더욱 바람직하게는 ≤ 3000 g/mol의 수평균 분자량을 가진다. 분자량은 폴리프로필렌 글리콜 표준에 대한 겔 투과 크로마토

그래피에 의해 또는 OH 가를 통해 결정될 수 있다. 바람직하게는, 중간체의 분자량은 ≥ 92 g/mol 내지 < 4500 g/mol, 특히 바람직하게는 ≥ 500 g/mol 내지 < 4500 g/mol, 더욱 바람직하게는 ≥ 600 g/mol 내지 ≤ 3500 g/mol 및 매우 특히 바람직하게는 ≥ 600 g/mol 내지 ≤ 3000 g/mol이다.

[0052] 중간체 (폴리옥시메틸렌 블록 공중합체)의 평균 분자량은 공급원료의 화학량론을 통해 < 4500 g/mol의 값으로 조절된다. 따라서, 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체로 도입된 모든 단량체 i 의 몰량 n_i 의 총계, 즉 포름알데히드 공급원에 존재하는 포름알데히드 또는 포름알데히드 상당물의 몰량 n_{FA} 와 추가적인 공단량체의 몰량의 총계, 및 또한 본 발명의 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체로 도입된 모든 말단 그룹 j (사이클릭 탄산 또는 카복실산 에스테르)의 몰량 n_j 의 총계는 다음을 만족하도록 선택된다:

$$M_{\text{스타터}} + \frac{\sum_i n_i \times M_i + \sum_j n_j \times M_j}{n_{\text{스타터}}} < 4500 \text{ g/mol} \quad (\text{방정식 2})$$

[0053]

[0054] 상기 식에서, $n_{\text{스타터}}$ 는 스타터 화합물의 몰량이고 $M_{\text{스타터}}$ 는 그의 수평균 분자량이며, M_i 는 각 단량체 i 의 분자량이고, M_j 는 각 말단 그룹 j 의 분자량이다.

[0055] 본 발명에 따른 방법의 추가의 구체예에서, 촉매는 염기성 촉매 및/또는 루이스-산성 촉매의 그룹에서 선택된다. 사용된 촉매는 포름알데히드의 중합을 촉매화하는 화합물이다. 이들은 염기성 촉매 또는 루이스-산성 센터로서, 예를 들어, 3, 4 또는 5 주족 금속, 특히 붕소, 알루미늄, 주석 또는 비스무스, 3 또는 4 전이족 금속 또는 란탄족 계열, 바나듐, 몰리브덴, 텅스텐 또는 8 내지 10 전이족 금속을 함유하는 루이스-산성 촉매일 수 있다. 루이스-산성 촉매가 바람직하다.

[0056] 염기성 촉매의 예로는 삼차 또는 방향족 염기성 아민, 예를 들어 트리에틸아민 및 기타 트리아일아민, 피리딘 및 일- 또는 다치환된 피리딘 유도체, N -알킬- 또는 N -아릴이미다졸, 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 4-(디메틸아미노)피리딘 (DMAP), 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데-7-센 (DBU), 트리아자바이사이클로[4.4.0]데-5-센 (TBD) 및 7-메틸-1,5,7-트리아자바이사이클로[4.4.0]데-5-센 (MTBD)을 들 수 있다. 염기성 촉매의 추가 예로는 무기 염기성 화합물, 예를 들어 알칼리 금속 수산화물, 특히 수산화칼륨 및 수산화세슘을 들 수 있다. 용해도 및/또는 반응성을 증가시키기 위한 추가의 첨가제, 예를 들어 크라운 에테르 또는 테트라알킬암모늄, 테트라알킬포스포늄 또는 테트라아릴포스포늄 염의 첨가가 배제되지 않는다.

[0057] 루이스-산성 촉매는 루이스-산성 센터로서, 하나 이상의 배위적으로 불포화된(coordinationally unsaturated) 금속 원자, 예를 들어 3, 4 또는 5 주족 금속, 특히 붕소, 알루미늄, 주석 또는 비스무스, 3 및 4 전이족 금속 및 란탄족 계열 금속, 바나듐, 몰리브덴, 텅스텐, 8 내지 10 전이족 금속, 특히 철, 코발트, 니켈, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 구리 또는 아연을 함유한다. 배위적으로 불포화된 루이스-산성 센터의 한가지 특징은 그에 친핵성 분자가 결합될 수 있다는 것이다. 배위적으로 불포화된 루이스-산성 센터는 촉매로서 사용된 화합물에 이미 존재할 수 있거나 또는, 예를 들어 약하게 결합된 친핵성 분자가 제거됨에 따라 반응 혼합물에서 형성된다. 루이스-산성 센터로서, 하나 이상의 주석, 비스무스, 바나듐 또는 몰리브덴 원자를 함유하는 루이스-산성 촉매, 예를 들어 디부틸틴 디라우레이트 (DBTL), 디부틸틴 옥사이드, 비스무스 트리(2-에틸헥사노에이트), 리튬 오르토바나데이트 또는 리튬 몰리브데이트가 특히 바람직하다.

[0058] 촉매는 전형적으로 스타터 화합물에 존재하는 관능성 그룹에 대해 1:10 000 내지 10:1, 바람직하게는 1:1000 내지 1:1, 더욱 바람직하게는 1:1000 내지 1:10의 몰비로 사용된다.

[0059] 본 발명의 방법의 추가의 구체예에서, 중간체와 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르의 반응은 선행 포름알데히드 중합과 동일한 촉매의 존재하에 수행된다.

[0060] 본 발명의 방법의 추가의 구체예에서, 스타터 분자는 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 4470 g/mol, 바람직하게는 ≥ 90 g/mol 내지 ≤ 3470 g/mol 및 더욱 바람직하게는 ≥ 100 g/mol 내지 ≤ 3000 g/mol의 수평균 분자량 M_n 을 가진다.

[0061] 스타터 화합물은 전형적으로 ≥ 2 , 예를 들어 ≥ 2 내지 ≤ 6 , 바람직하게는 ≥ 2.0 내지 ≤ 4 및 더욱 바람직하게는 ≥ 2.0 내지 ≤ 3 범위내의 관능성을 가진다.

[0062] 본 발명의 방법의 추가의 구체예에서, 스타터 분자는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 에

스테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 및/또는 폴리아크릴레이트 폴리올의 그룹에서 선택된다. 폴리올은, 예를 들어, $\geq 62 \text{ g/mol}$ 내지 $\leq 8000 \text{ g/mol}$, 바람직하게는 $\geq 90 \text{ g/mol}$ 내지 $\leq 5000 \text{ g/mol}$ 및 더욱 바람직하게는 $\geq 92 \text{ g/mol}$ 내지 $\leq 2000 \text{ g/mol}$ 범위내의 수평균 분자량 M_n 을 가질 수 있다.

- [0063] 폴리올의 평균 OH 관능성은 ≥ 2 , 예를 들어 ≥ 2 내지 ≤ 6 , 바람직하게는 ≥ 2.0 내지 ≤ 4 및 더욱 바람직하게는 ≥ 2.0 내지 ≤ 3 범위내이다.
- [0064] 사용가능한 폴리에테르 폴리올은 예를 들어, 양이온성 개환에 의해 테트라하이드로푸란의 중합으로 수득할 수 있는 폴리테트라메틸렌 글리콜 폴리에테르이다.
- [0065] 또한 적합한 폴리에테르 폴리올은 디- 또는 폴리관능성 스타터 분자 상의 스티렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및/또는 에피클로로하이드린의 부가 생성물이다.
- [0066] 폴리에테르 폴리올에 적합한 스타터 분자는, 예를 들어, 물, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸 디글리콜, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 프로필렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 수크로스, 에틸렌 디아민, 톨루엔디아민, 트리에탄올아민, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올 및 이러한 폴리올과 디카복실산과의 저 분자량 하이드록실-함유 에스테르이다.
- [0067] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 디- 및 추가적으로 트리- 및 테트라올 및 디- 및 추가적으로 트리- 및 테트라카복실산 또는 하이드록시카복실산 또는 락톤의 중축합물을 포함한다. 자유 폴리카복실산 대신, 폴리에스테르의 제조를 위해 저급 알콜의 상응하는 폴리카복실 무수물 또는 상응하는 폴리카복실산 에스테르를 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0068] 적합한 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 및 또한 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올 및 이성체, 네오펜틸 글리콜 또는 네오펜틸 글리콜 하이드록시피발레이트를 들 수 있다. 또, 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판, 글리세롤, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 트리메틸올벤젠 또는 트리스하이드록시에틸 이소시아누레이트를 사용하는 것도 가능하다.
- [0069] 사용된 폴리카복실산은, 예를 들어, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 사이클로헥산디카복실산, 아디프산, 아젤라인산, 세바신산, 글루타르산, 테트라클로로프탈산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 말론산, 수베린산, 숙신산, 2-메틸숙신산, 3,3-디에틸글루타르산, 2,2-디메틸숙신산, 도데칸디온산, 엔도메틸렌테트라하이드로프탈산, 이량체 지방산, 삼량체 지방산, 시트르산, 또는 트리멜리트산일 수 있다. 사용된 산 공급원은 또한 상응하는 무수물일 수 있다.
- [0070] 에스테르화될 폴리올의 평균 관능성이 > 2 인 경우는, 추가로 모노카복실산, 예컨대 벤조산 및 헥사카복실산을 또한 사용하는 것이 가능하다.
- [0071] 종결 하이드록실 그룹을 가지는 폴리에스테르 폴리올의 제조시 반응 참여물로서 추가적으로 사용될 수 있는 하이드록시카복실산은, 예를 들어, 하이드록시카프로산, 하이드록시부티르산, 하이드록시데칸산, 하이드록시스테아르산 등이다. 적합한 락톤은 카프로락톤, 부티로락톤 및 동족체를 포함한다.
- [0072] 사용가능한 폴리카보네이트 폴리올은 하이드록실 그룹을 가지는 폴리카보네이트, 예를 들어 폴리카보네이트 디올이다. 이들은 탄산 유도체, 예컨대 디페닐 카보네이트, 디메틸 카보네이트 또는 포스겐과 폴리올, 바람직하게는 디올과의 반응으로 수득할 수 있다.
- [0073] 이러한 디올의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2- 및 1,3-디올, 부탄-1,3- 및 1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 옥탄-1,8-디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-비스하이드록시메틸사이클로헥산, 2-메틸프로판-1,3-디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 비스페놀 A, 및 상기 언급된 형태의 락톤-개질 디올을 들 수 있다.
- [0074] 사용가능한 폴리에테르 에스테르 폴리올은 에테르 그룹, 에스테르 그룹 및 OH 그룹을 함유하는 화합물이다. 12 개 이하의 탄소 원자를 가지는 유기 디카복실산, 바람직하게는 ≥ 4 내지 ≤ 6 개의 탄소 원자를 가지는 지방족 디카복실산 또는 방향족 디카복실산이 폴리에테르 에스테르 폴리올의 제조에 적합하며, 이들은 개별적으로 또는 혼합물로 사용된다. 예로서는 수베린산, 아젤라인산, 데칸디카복실산, 말레인산, 말론산, 프탈산, 피멜산 및 세바신산, 및 특히 글루타르산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 테레프탈산 및 이소프탈산을 들 수 있다. 사용된 이들 산의 유도체는, 예를 들어, 이들의 무수물 및 이들과 ≥ 1 내지 ≤ 4 개의 탄소 원자를 가지는 저분

자량 일관능성 알콜과의 에스테르 및 모노에스테르일 수 있다.

[0075] 폴리에테르 에스테르 폴리올의 제조를 위해 사용된 추가의 성분은 다가 알콜과 같은 스타터 분자를 알콕실화하여 수득되는 폴리에테르 폴리올이다. 스타터 분자는 적어도 이관능성이지만, 고-관능성, 특히 삼관능성 스타터 분자를 임의로 또한 함유할 수 있다.

[0076] 이들 폴리에테르 폴리올을 위한 스타터 분자는, 예를 들어, 수평균 분자량 M_n 이 바람직하게는 ≥ 18 g/mol 내지 ≤ 400 g/mol 또는 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 200 g/mol인 디올, 예컨대 에탄-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 프로판-1,2-디올, 부탄-1,4-디올, 펜텐-1,5-디올, 펜탄-1,5-디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 헵탄-1,7-디올, 옥탄-1,8-디올, 데칸-1,10-디올, 2-메틸프로판-1,3-디올, 2,2-디메틸프로판-1,3-디올, 3-메틸펜탄-1,5-디올, 2-부틸-2-에틸프로판-1,3-디올, 2-부텐-1,4-디올 및 2-부텐-1,4-디올, 에테르 디올, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디부틸렌 글리콜, 트리부틸렌 글리콜, 테트라부틸렌 글리콜, 디헥실렌 글리콜, 트리헥실렌 글리콜, 테트라헥실렌 글리콜 및 알킬렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜의 올리고머 혼합물이다.

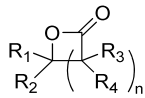
[0077] 디올뿐만 아니라, 수평균 관능성이 > 2 내지 ≤ 8 또는 ≤ 3 내지 ≤ 4 인 폴리올, 예를 들어 1,1,1-트리메틸올 프로판, 트리에탄올아민, 글리세롤, 소르비탄 및 펜타에리트리톨, 및 또한 트리올 또는 테트라올로부터 출발하고 평균 분자량이 바람직하게는 ≥ 62 g/mol 내지 ≤ 400 g/mol 또는 ≥ 92 g/mol 내지 ≤ 200 g/mol인 폴리에틸렌 옥사이드 폴리올을 사용하는 것도 또한 가능하다.

[0078] 폴리에테르 에스테르 폴리올은 또한 유기 디카복실산과 디올의 반응으로 수득된 반응 생성물을 알콕실화하여 제조할 수도 있다. 사용된 이들 산의 유도체는, 예를 들어, 이들의 무수물, 예를 들어 프탈산 무수물일 수 있다.

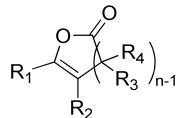
[0079] 폴리아크릴레이트 폴리올은 하이드록실 그룹을 가지는 올레핀적으로 불포화된 단량체의 자유-라디칼 중합 또는 하이드록실 그룹을 가지는 올레핀적으로 불포화된 단량체와 임의로 기타 올레핀적으로 불포화된 단량체의 자유-라디칼 공중합으로 수득할 수 있다. 그의 예는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 스티렌, 아크릴산, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴이다. 하이드록실 그룹을 가지는 올레핀적으로 불포화된 단량체로 적합한 것은 특히 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산에 프로필렌 옥사이드를 부가하여 수득할 수 있는 하이드록실프로필 아크릴레이트 이성체 혼합물, 및 메타크릴산에 프로필렌 옥사이드를 부가하여 수득할 수 있는 하이드록실프로필 메타크릴레이트 이성체 혼합물이다. 종결 하이드록실 그룹은 또한 보호된 형태일 수 있다. 적합한 자유-라디칼 개시제는 아조 화합물, 예를 들어 아조이소부티로니트릴 (AIBN)의 그룹, 또는 퍼옥사이드, 예를 들어 디-tert-부틸 퍼옥사이드의 그룹으로부터의 것이다.

[0080] 본 발명의 방법의 추가의 구체예에서, 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르는 지방족 또는 방향족 락톤, 락타이드, 사이클릭 카보네이트 및/또는 사이클릭 무수물의 그룹에서 선택된다.

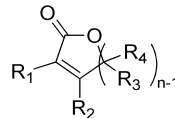
[0081] 본 발명에서 지방족 또는 방향족 락톤은 환내에 에스테르 결합을 가지는 사이클릭 화합물, 바람직하게는 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물이다:



(I)



(II)



(III)

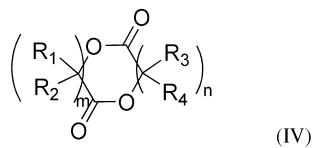
[0082]

[0083] 상기 식에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형 C1 내지 C22 알킬 라디칼, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형의 일- 또는 다중불포화된 C1 내지 C22 알케닐 라디칼 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 일- 또는 다치환된 C6 내지 C18 아릴 라디칼이거나, 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화된 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 환 시스템의 일원일 수 있고,

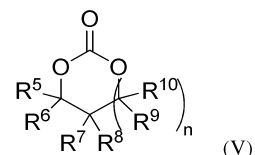
[0084] 화학식 I의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있으며,

[0085] n은 1 이상의 정수, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이고,

- [0086] 반복 단위 ($n > 1$)에서 R3 및 R4는 각각 상이할 수 있다.
- [0087] 바람직한 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물은 다음과 같다:
- [0088] 4-원 환 락톤, 예컨대 β -프로피오락톤, β -부티로락톤, β -이소발레로락톤, β -카프로락톤, β -이소카프로락톤, β -메틸- β -발레로락톤,
- [0089] 5-원 환 락톤, 예컨대 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 5-메틸푸란-2(3H)-온, 5-메틸리넨디하이드로푸란-2(3H)-온, 5-하이드록시푸란-2(5H)-온, 2-벤조푸란-1(3H)-온 및 6-메틸-2-벤조푸란-1(3H)-온,
- [0090] 6-원 환 락톤, 예컨대 δ -발레로락톤, 1,4-디옥산-2-온, 디하이드로쿠마린, 1H-이소크로멘-1-온, 8H-피라노[3,4-b]피리딘-8-온, 1,4-디하이드로-3H-이소크로멘-3-온, 7,8-디하이드로-5H-피라노[4,3-b]피리딘-5-온, 4-메틸-3,4-디하이드로-1H-피라노[3,4-b]피리딘-1-온, 6-하이드록시-3,4-디하이드로-1H-이소크로멘-1-온, 7-하이드록시-3,4-디하이드로-2H-크로멘-2-온, 3-에틸-1H-이소크로멘-1-온, 3-(하이드록시메틸)-1H-이소크로멘-1-온, 9-하이드록시-1H,3H-벤조[de]이소크로멘-1-온, 6,7-디메톡시-1,4-디하이드로-3H-이소크로멘-3-온 및 3-페닐-3,4-디하이드로-1H-이소크로멘-1-온,
- [0091] 7-원 환 락톤, 예컨대 ϵ -카프로락톤, p-디옥사논 및 1,5-디옥세판-2-온, 5-메틸옥세판-2-온, 옥세판-2,7-디온, 티에판-2-온, 5-클로로옥세판-2-온, (4S)-4-(프로판-2-일)옥세판-2-온, 7-부틸옥세판-2-온, 5-(4-아미노부틸)옥세판-2-온, 5-페닐옥세판-2-온, 7-헥실옥세판-2-온, (5S,7S)-5-메틸-7-(프로판-2-일)옥세판-2-온, 4-메틸-7-(프로판-2-일)옥세판-2-온,
- [0092] 더 많은 수의 일원들을 가지는 환 락톤, 예컨대 (7E)-옥사사이클로헵타데-7-센-2-온.
- [0093] ϵ -카프로락톤 및 디하이드로쿠마린이 특히 바람직하다.
- [0094] 본 발명에서 락타이드는 환내에 2개 이상의 에스테르 결합을 함유하는 사이클릭 화합물, 바람직하게는 화학식 (IV)의 화합물이다:



- [0095]
- [0096] 상기 식에서, R1, R2, R3 및 R4는 각각 상기 정의된 바와 같고,
- [0097] m 및 n은 각각 독립적으로 1 이상의 정수, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4이며,
- [0098] 반복 단위 ($m > 1$) 내의 R1 및 R2와 반복 단위 ($n > 1$) 내의 R3 및 R4는 각각 상이할 수 있다.
- [0099] 바람직한 화학식 (IV)의 화합물은 글리콜라이드 (1,4-디옥산-2,5-디온), L-락타이드 (L-3,6-디메틸-1,4-디옥산-2,5-디온), D-락타이드, DL-락타이드, 메소락타이드 및 3-메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 3-메틸-6-(프로프-2-엔-1-일)-1,4-디옥산-2,5-디온, 3-헥실-6-메틸-1,4-디옥산-2,5-디온, 3,6-디(부트-3-엔-1-일)-1,4-디옥산-2,5-디온 (각 경우 광학 활성 형태 포함)이다.
- [0100] L-락타이드가 특히 바람직하다.
- [0101] 사용된 사이클릭 카보네이트는 바람직하게는 화학식 (V)의 화합물이다:



- [0102]
- [0103] 상기 식에서,
- [0104] R5, R6, R7, R8, R9 및 R10은 각각 독립적으로 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형 C1 내지 C22 알킬 래디칼, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형의 일- 또는 다중불포화된 C1 내지 C22 알케닐 래디칼 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 일- 또는 다치환된 C6 내지 C18 아릴 래디칼이거나, 또는

임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화된 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 환 시스템의 일원일 수 있고,

[0105] n은 0 이상의 정수, 바람직하게는 0, 1, 2 또는 3이며,

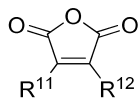
[0106] 반복 단위 (n > 1) 내의 R9 및 R10은 각각 상이할 수 있고,

[0107] 화학식 (V)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다.

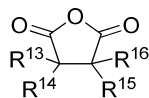
[0108] 바람직한 화학식 (V)의 화합물은 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부탄-2,3-디올 카보네이트, 펜탄-2,3-디올 카보네이트, 2-메틸프로판-1,2-디올 카보네이트, 2,3-디메틸부탄-2,3-디올 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트, 네오펜틸 글리콜 카보네이트 (5,5-디메틸-1,3-디옥산-2-온), 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올 카보네이트, 2,2-디메틸부탄-1,3-디올 카보네이트, 부탄-1,3-디올 카보네이트, 2-메틸프로판-1,3-디올 카보네이트, 펜탄-2,4-디올 카보네이트, 2-메틸부탄-1,3-디올 카보네이트, TMP 모노알릴 에테르 카보네이트, 펜타에리트리톨 디알릴 에테르 카보네이트, 5-(2-하이드록시에틸)-1,3-디옥산-2-온, 5-[2-(벤질옥시)에틸]-1,3-디옥산-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-디옥솔란-2-온, 5-에틸-5-메틸-1,3-디옥산-2-온, 5,5-디에틸-1,3-디옥산-2-온, 5-메틸-5-프로필-1,3-디옥산-2-온, 5-(페닐아미노)-1,3-디옥산-2-온, 5,5-디프로필-1,3-디옥산-2-온이다.

[0109] 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트 및 네오펜틸 글리콜 카보네이트가 특히 바람직하다.

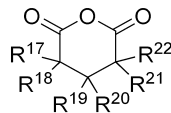
[0110] 사용된 사이클릭 무수물은 바람직하게는 화학식 (VI), (VII) 또는 (VIII)의 화합물이다:



(VI)



(VII)



(VIII)

[0111]

상기 식에서,

[0112]

[0113] R11 및 R12는 수소, 할로젠, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형 C1-C22-알킬 치환체, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형의 일- 또는 다중불포화된 C1-C22-알케닐 치환체 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 일- 또는 다치환된 C6-C18-아릴 치환체이거나, 또는 R11 및 R12는 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화된 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 일원일 수 있고, R11 및 R12는 함께 바람직하게는 임의로 추가적인 치환체를 갖는 벤젠 환을 이루고,

[0114]

R13, R14, R15 및 R16은 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형 C1-C22-알킬 치환체, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형의 일- 또는 다중불포화된 C1-C22-알케닐 치환체 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 일- 또는 다치환된 C6-C18-아릴 치환체이거나, 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화된 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 일원일 수 있고,

[0115]

R17, R18, R19, R20, R21 및 R22는 수소, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형 C1-C22-알킬 치환체, 임의로 헤테로원자를 함유하는 선형 또는 분지형의 일- 또는 다중불포화된 C1-C22-알케닐 치환체 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 임의로 일- 또는 다치환된 C6-C18-아릴 치환체이거나, 또는 임의로 헤테로원자를 함유하는 포화 또는 불포화된 4- 내지 7-원 환 또는 폴리사이클릭 시스템의 일원일 수 있고,

[0116]

화학식 (VI) 및 (VII) 및 (VIII)의 화합물은 또한 염소, 브롬, 니트로 그룹 또는 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다.

[0117]

바람직한 화학식 (VI), (VII) 또는 (VIII)의 화합물은 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 프탈산 무수물, 사이클로헥산-1,2-디카복실 무수물, 디펜산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 노보넨디옥산 무수물 및 그의 염소화 산물, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 디글리콜산 무수물, 1,8-나프탈산 무수물, 숙신산 무수물, 도데세닐숙신산 무수물, 테트라데세닐숙신산 무수물, 헥사데세닐숙신산 무수물, 옥타데세닐숙신산 무수물, 3- 및 4-니트로프탈산 무수물, 테트라클로로프탈산 무수물, 테트라브로모프탈산 무수물, 이타콘산 무수물, 디메틸말레산 무수물, 및 알릴노보넨디옥산 무수물, 3-메틸푸란-2,5-디온, 3-메틸디하이드로푸란-2,5-디온, 디하이드로-2H-피란-2,6(3H)-디온, 1,4-디옥산-2,6-디온, 2H-피란-2,4,6(3H,5H)-트리온, 3-에틸디하이드로푸란-2,5-디온, 3-메톡시디하이드로푸란-2,5-디온, 3-(프로프-2-엔-1-일)디하이드로푸란-

2,5-디온, N-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)포름아미드, 3[(2E)-부트-2-엔-1-일]디하이드로푸란-2,5-디온이다. 숙신산 무수물, 말레산 무수물, 글루타르산 무수물 및 프탈산 무수물이 특히 바람직하다.

- [0118] 특정 구체예에서, 사이클릭 카복실산 또는 탄산 에스테르는 적어도 부분적으로 후술하는 공단량체와 동일하다.
- [0119] 본 발명의 방법의 추가의 구체예에서, 포름알데히드는 기체상 포름알데히드 형태로 반응 배스에 도입된다.
- [0120] 본 발명의 방법에서, 폴리옥시메틸렌 단위는 스타터 화합물에 직접 또는 하나 이상의 추가의 공단량체 또는 스페이서를 통해 간접적으로 연결된다. 다수의 폴리옥시메틸렌 단위가 하나 이상의 추가의 공단량체를 통해 서로 연결될 수 있는 것이 또한 가능하다. 따라서, 본 발명의 방법의 추가의 구체예에서, 중합은 추가적으로 추가의 공단량체의 존재하에 수행된다. 사용된 추가의 공단량체는, 예를 들어, 사이클릭 에테르, 특히 에폭사이드, 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 스티렌 옥사이드, 옥세탄, THF, 디옥산, 사이클릭 아세탈, 예를 들어 1,3-디옥솔란 또는 1,3-디옥세판, 사이클릭 에스테르, 예를 들어 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤, 또는 사이클릭산 무수물, 예를 들어 말레산 무수물, 글루타르산 무수물 또는 프탈산 무수물일 수 있다. 바람직한 추가의 공단량체는 에폭사이드, 사이클릭 아세탈 및 사이클릭 에스테르이고; 특히 바람직한 추가의 공단량체는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,3-디옥솔란, 1,3-디옥세판 및 ϵ -카프로락톤이다.
- [0121] 추가의 공단량체의 계량 첨가는 니트 형태로 또는 용액으로 행해질 수 있다. 다른 구체예에서, 추가의 공단량체의 계량 첨가는 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원과의 혼합물로 행해진다. 추가의 공단량체의 계량 첨가는 포름알데히드 또는 포름알데히드 공급원의 계량 첨가 전에, 계량 첨가와 함께 또는 계량 첨가 후에 행해질 수 있다.
- [0122] 본 발명은 추가로 본 발명의 방법으로 수득할 수 있는 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 제공한다.
- [0123] 일 구체예에서, 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 $\leq 12\ 000\ \text{g/mol}$, 바람직하게는 $\leq 7500\ \text{g/mol}$, 더욱 바람직하게는 $\leq 5000\ \text{g/mol}$ 의 수평균 분자량을 가진다. 수평균 분자량은, 예를 들어, 폴리스티렌 표준에 대한 GPC로, 또는 말단 그룹의 종류에 따라, OH 가 또는 산 가를 통해 측정될 수 있다.
- [0124] 추가의 구체예에서, 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 20°C 에서 $\leq 100\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 바람직하게는 $\leq 50\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 더욱 바람직하게는 $\leq 15\ 000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 의 점도를 가진다.
- [0125] 본 발명의 카복실산-관능화된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 적합한 촉매, 예를 들어 마그네슘 테트라플루오로보레이트 또는 마그네슘 퍼클로레이트를 사용하여 디이소시아네이트와 CO_2 제거되면서 반응하여 폴리우레탄-유사 폴리아미드를 형성할 수 있다. 또한, 본 발명의 카복실산-관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 비스- 또는 폴리옥사졸린과 반응하여 고분자량 에스테르아미드를 형성할 수 있다. 등몰량 또는 과량 (산 관능성에 기초)의 에폭사이드와의 반응으로, 하이드록시-중결된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 수득할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 하이드록시-관능화된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 디- 또는 폴리이소시아네이트와 반응시 직접 반응하여 폴리우레탄 또는 이소시아네이트-관능화된 폴리우레탄 예비중합체를 제공할 수 있다.
- [0127] 폴리우레탄, 폴리아미드 및 폴리에스테르아미드 적용을 위해, 적어도 2개의 관능성을 가지는 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 열가소성 폴리우레탄의 제조를 위해, 정확히 2의 관능성을 가지는 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체는 세척 및 세정 조성물 제제, 시추 유체(drilling fluid), 연료 첨가제, 이온성 및 비이온성 계면활성제, 윤활제, 제지 또는 텍스타일 제조용 공정 화학물질, 또는 화장품 제제와 같은 적용에 사용될 수 있다. 당업자는 각각의 사용 분야에 따라서, 사용될 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체가, 예를 들어, 분자량, 점도, 관능성 및/또는 하이드록실 가 또는 산 가와 같은 특정 물질의 특성을 충족시켜야만 하는 것을 알 것이다.
- [0129] 따라서, 본 발명은 또한 폴리아미드, 폴리우레탄, 세척 및 세정 조성물 제제, 시추 유체, 연료 첨가제, 이온성 및 비이온성 계면활성제, 윤활제, 제지 또는 텍스타일 제조용 공정 화학물질, 또는 화장품 제제의 제조를 위한, 본 발명에 따라 관능화된 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 용도를 제공한다.

[0130] **실시예**

[0131] 본 발명이 이하 도면 및 실시예에 의해 보다 상세히 설명되나, 이에 제한되지는 않는다.

도면의 간단한 설명

[0132] 도 1은 본 발명의 방법을 수행하기 위한 반응기 배치도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0133] 사용된 H-관능성 올리고머성 화합물:

[0134] PET-1: 명목상의 분자량 M.W.가 600 g/mol이고 HO(CH₂CH₂O)_{13.23}H의 평균 실험식을 가지는 이관능성 폴리(옥시에틸렌)폴리올. OH 가는 187.15 mg_{KOH}/g, 수평균 분자량 M_n은 658 g/mol, 다분산지수 PDI는 1.087 (클로로포름중에서 폴리프로필렌 글리콜 표준에 대한 GPC로 측정)로 측정되었다.

[0135] 사용된 이소시아네이트:

[0136] 평균 관능성이 2.6이고 NCO 값이 31.1-31.1%이며, 42.4% 4,4'-MDI, 12.6% 2,4'-MDI, 2.2% 2,2'-MDI를 함유하는 이소시아네이트 1 (Bayer 제품인 Desmodur VP PU 0325).

[0137] 사용된 폼알데히드 공급원은 Aldrich 제품 (카탈로그 번호 T81108)인 트리옥산 (CAS [110-88-3])이다.

[0138] 방법의 설명:

[0139] 물질량 분포는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 결정되었다.

[0140] 겔 투과 크로마토그래피 (GPC): 측정은 Agilent 1200 시리즈 기기 (G1310A Iso 펌프, G1329A ALS, G1316A TCC, G1362A RID, G1365D MWD)에서, RID를 통한 검출; 용리제: 클로로포름 (GPC 급), 유량 1.0 ml/min; 칼럼 조합: PSS SDV 프리칼럼 8 × 50 mm (5 μm), 2 × PSS SDV 선형 S 8 × 300 mL (5 μm)으로 수행되었다. PSS 중합체 표준 서비스로부터의 물 질량이 알려진 폴리프로필렌 글리콜 샘플을 보정에 사용하였다. 사용된 측정 기록 및 평가 소프트웨어는 소프트웨어 패키지 "PSS WinGPC Unity"였다. GPC 크로마토그램은 용리제가 THF가 아닌 클로로포름을 사용하는 것만을 제외하고 DIN 55672-1에 따라 기록되었다.

[0141] ¹H NMR 분광법: 측정은 Bruker AV400 기기 (400 MHz)에서 행하였다; 화학적 시프트가 용매 시그널 (CDCl₃, δ = 7.26 ppm)에 대해 보정되었다; s = 단일선, m = 다중선, bs = 브로드한 단일선, kb = 복잡한 영역. 상호 적분이 보고되었다.

[0142] ¹³C NMR 분광법: 측정은 Bruker AV400 기기 (100 MHz)에서 행하였다; 화학적 시프트가 용매 시그널 (CDCl₃, δ = 77.16 ppm)에 대해 보정되었다; APT (부착 양성자 시험): CH₂, C_{quart}: 양성 시그널 (+); CH, CH₃: 음성 시그널 (-); HMBC: 헤테로 다중 결합 상관; HSQC: 이핵 단일-양자 상관.

[0143] 적외선 (IR) 분광법: 측정은 Bruker Alpha-P FT-IR 분광계에서 행하였다; 측정은 니트(neat)로 수행되었다; 시그널 강도: vs = 매우 강함, s = 강함, m = 중간, w = 약함, vw = 매우 약함; b = 브로드한 밴드.

[0144] 전자 분무 질량 분석 (ESI-MS): 측정은 Thermo Fisher Scientific LTQ Orbitrap XL 기기에서 행하였다; 샘플은 MeOH로 희석되었다.

[0145] OH 가 (하이드록실 가)는 THF/디클로로메탄이 아닌 N-메틸피롤리돈을 용매로 사용하는 것만을 제외하고 DIN 53240-2에 준해서 측정되었다. 0.5 몰 에탄올성 KOH 용액을 적정에 사용하였다 (전위차법으로 종점 결정). 사용된 시험 물질은 공인 OH 가를 가지는 피마자유였다. "mg_{KOH}/g"로 보고된 단위는 mg[KOH]/g[생성물]과 관련된다. OH 가는 다음 방정식에 따른 등가 물 질량과 관련된다:

[0146]
$$\text{OH 가} [\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}] = 56.100 [\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{mol}] / \text{등가 물 질량} [\text{g}/\text{mol}]$$

[0147] 등가 물 질량은 활성 수소 원자의 수로 나눈 활성 수소 원자 함유 물질의 수-평균 총 물 질량의 의미로 이해하면 된다 (관능성).

[0148] 산 가는 적정을 에탄올성 수산화칼륨 용액이 아닌 0.5 몰 메탄올성 수산화칼륨 용액을 사용하여 수행하는 것만을 제외하고 (DIN EN ISO 2114)에 따라 측정되었다. 종점은 전위차법으로 결정하였다. "mg_{KOH}/g"로 보고된 단위는 mg[KOH]/g[폴리산]과 관련된다.

[0149] 점도는 Anton Paar Physica MCR 501 리오미터(rheometer)에서 측정하였다. 50 μm 분리를 갖춘 콘-플레이트 구성이 선택되었다 (DCP25 측정 시스템). 0.1 g의 물질을 리오미터 플레이트에 적용하고 25°C에서 0.01 내지 1000

1/s의 전단을 가해 점도를 10 분동안 10 초마다 측정하였다. 보고된 값은 모든 측정 점에 대해 평균을 낸 점도 또는, 점도 거동이 일정하지 않은 경우, 최대 및 최소 값을 측정한 것이다.

[0150] 유리전이 온도 (T_g)는 Mettler Toledo DSC 1 STAR[®] 기기에서 DSC (시차주사열량계)로 결정되었다. 샘플은 -80°C에서부터 +250°C로 두 가열 사이클에 걸쳐 10 K/min의 가열 속도로 분석되었다. 유리전이 온도는 이차 가열 속도에서 결정되었다.

[0151] 반응을 위해, 벨브로 차단될 수 있는 가열가능한 1/8 인치 유리 모세관 ("브리지")을 통해 연결된 2개의 200 mL 스테인레스강 오토클레이브로 구성된 실험 장치가 사용되었다. 양 반응기에는 증공축 교반기 및 압력계가 장치되었으며 서로 독립적으로 가열가능하였다. 반응기 1 ("탈중합 반응기" R1)로의 기체 공급은 질량 유량 조절기 (MFC 1, 용량: 100 mL/min)에 연결된 매립 튜브를 경유하였다. 기체 스트림은 반응기 1로부터 브리지를 거쳐 반응기 2로 안내되었다. 반응기 2 ("중합 반응기" R2)에는 기체 배출구가 있고, 제2 및 질량 유량 조절기 (MFC 2, 용량: 100 mL/min)에 의해 오프가스 유량이 제어되었다. MFC 1을 통해, 운반 기체 스트림 (아르곤 또는 이산화탄소)이 체적 유량 \dot{V}_m 으로 반응기 1을 통과하였으며, 여기서 파라포름알데히드의 기체상 포름알데히드로의 탈중합이 수행되었다. 이어 포름알데히드 기체가 풍부한 운반 기체 스트림이 가열된 브리지를 통해 반응기 2로 안내되었으며, 여기서 중합이 수행되었다. 반응기 2에 탑재된 압력 변환기와 함께 부대 장치로서 MFC 2의 조절에 의해 시스템 전체에서의 정압이 보장되었다.

[0152] 실시예에 사용된 압력 반응기는 높이 (내부)가 6.84 cm이고 내경이 5.98 cm였다. 반응기에 전기 가열 자켓 (최대 발열량 240 와트)이 장치되었다. 또한, 반응기에는 주입 튜브가 장치되었으며, 각각에는 맨 아래 부분 위로 최대 3 mm 까지 반응기에서 돌출된 직경 1.6 mm의 열센서가 장치되었다.

[0153] 실시예에 사용된 증공축 교반기는 교반기내 증공축에 의해 기체를 반응 혼합물로 도입하는 증공축 교반기였다. 증공축상에 탑재된 교반기 바디는 4개의 팔을 갖고 직경이 25 mm, 높이가 7 mm였다. 팔의 각 단부에는 직경 3 mm의 기체 배출구가 탑재되었다. 교반기 회전으로 감압이 생겨나 반응 혼합물 위에 존재하는 기체 (CO₂ 및 경우에 따라서는 포름알데히드)가 흡인되어 교반기의 증공축을 통해 반응 혼합물로 도입된다.

[0154] 실시예 1: 카복실산-중결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조

[0155] 반응기 1에 우선 30 ml 운데칸중 30.18 g (0.335 mol)의 1,3,5-트리옥산 및 0.62 g (1.92 mmol)의 4-도데실벤젠설포닉산의 현탁액을 채웠다. 반응기 2는 20.11 g (33.5 mmol)의 PET-1중 430 mg (0.68 mmol)의 디부틸틴 디라우레이트 (DBTL) 및 1.09 g (3.34 mmol)의 탄산세슘의 용액을 함유하였다. MFC 1에 연결된 우회 관을 통해, 브리지 개방된 전체 시스템을 CO₂로 20 bar 까지 가압하였다. 이어 브리지를 닫고, 기체 배출구 벨브를 통해 반응기 1 내 압력을 5 bar로 감압하였다. 브리지 차단하여 반응기 1 내 반응 혼합물을 65°C로 가열하고, 이 온도에서 1.5 시간동안 유지하였다. 이어, 반응기 1 내 온도를 110°C로 증가시켰다. 반응기 2 내 반응 혼합물을 교반하면서 60°C에서 가열하였다. 브리지 온도를 170°C로 조절하였다. 반응 온도에 이르면, 반응기 2 내 압력을 17 내지 19 bar의 값으로 조절하였다. 반응기 1 내 압력을 우회 관을 통해 CO₂로 20 bar로 조절하였다. 우회 관을 밀폐하고 질량 유량 조절기를 사용하여 일정한 CO₂ 유량 $\dot{V}_m = 160 \text{ ml/min}$ 을 이루었다. 그 직후, 브리지를 개방하고, 시스템내 총 압력을 MFC 2에 의해 20 bar로 조절하였다. 3.2 시간 후, 브리지를 밀폐하고, 시스템을 실온으로 식힌 다음, 반응기 1 및 반응기 2 내의 압력을 별도로 해제하였다. 이어, 40°C의 내부 온도에서 교반하면서, HPLC 펌프를 사용하여 20 mL CH₂Cl₂ 중 7.53 g (65.9 mmol)의 글루타르산 무수물의 용액을 5 mL/min의 유량으로 반응기 2에 도입하였다. 도입을 마친 후, 반응기 2 내 반응 혼합물을 100°C에서 16 시간 교반하였다. 생성물 제거 전 반응기 2의 무게를 달아 반응에 대해 3.39 g (공급된 글루타르산 무수물의 질량을 뺀 질량 차)의 무게 증가가 있음을 확인하였는데, 이는 3.39 g (113 mmol)의 기체상 포름알데히드 전이에 상응한다. 30.92 g의 무색 점성 오일이 반응기 2로부터 제거되었다. 3.39 g (113 mmol)의 포름알데히드 전이 결과, 올리고머로서 사용된 PET-1은 평균, 분자당 3.4 포름알데히드 단위, 또는 쇠 말단당 1.7 포름알데히드 단위로 연장되었다.

[0156] 점도: 1600 mPa · s

[0157] 산가: 126.7 mg_{KOH}/g

[0158] 폴리프로필렌 글리콜 표준에 대한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해, 이모드성 분자량 분포가 관찰되었다.

전체 샘플의 수평균 분자량 M_n 은 819 g/mol이고, 다분산 지수 PDI는 1.52이었다. 저분자량 성분 (< 1025 g/mol)에 대해 M_n 은 549 g/mol, 다분산 지수 PDI는 1.11이고; 고 분자량 성분 (> 1025 g/mol)에 대해 M_n 은 1727 g/mol, 다분산 지수 PDI는 1.12였다.

^1H NMR 분광분석 (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.47–0.62 (m, 0.045 H), 0.92 (bs, 0.14 H), 1.49–1.65 (m, 0.47 H, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O}$), 1.96–2.18 (m, 1 H, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)O}$), 3.06–3.87 (m, 6.58 H, PET-1- CH_2), 4.41–4.59 (m, 0.28 H, OCH_2O), 4.79 (s, 0.26 H, OCH_2O), 4.95–5.08 (m, 0.32 H, OCH_2O), 5.39 (s, 0.03 H) ppm.

^{13}C APT NMR 분광분석 (400 MHz, CDCl_3): δ = 18.8 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 18.9 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 19.0 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 19.0 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 19.2 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 21.8 (+), 28.4 (+), 28.7 (+), 17.3 (-), 31.0 (+), 32.0 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 32.0 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 32.1 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 32.2 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 32.3 (+, $\text{OC(O)CH}_2\text{CH}_2$), 60.3 (+, PET-1- CH_2), 62.6 (+, PET-1- CH_2), 66.6 (+, PET-1- CH_2), 66.8 (+, PET-1- CH_2), 68.1 (+, PET-1- CH_2), 68.6 (+, PET-1- CH_2), 69.2 (+, PET-1- CH_2), 69.5 (+, PET-1- CH_2), 71.6 (+, PET-1- CH_2), 84.3 (+, O- CH_2 -O), 84.7 (+, O- CH_2 -O), 85.7 (+, O- CH_2 -O), 87.8 (+, O- CH_2 -O), 88.3 (+, O- CH_2 -O), 88.3 (+, O- CH_2 -O), 89.0 (+, O- CH_2 -O), 89.9 (+, O- CH_2 -O), 91.4 (+, O- CH_2 -O), 91.5 (+, O- CH_2 -O), 92.6 (+, O- CH_2 -O), 93.1 (+, O- CH_2 -O), 171.5 (+, C(O)OCH_2), 171.6 (+, C(O)OCH_2), 172.0 (+, C(O)OCH_2), 174.8 (+, C(O)OH), 175.1 (+, C(O)OH) ppm.

[0159]

[0160]

4.4 내지 5.1 ppm의 범위에서 ^1H NMR 스펙트럼내 다수의 시그널, 및 83.3 내지 93.1 ppm의 범위에서 ^{13}C APT NMR 스펙트럼내 양의 극성을 가지는 다수의 시그널 발생은, 상이한 쇠 길이를 가지는 $(\text{CH}_2)_n$ 블록내 화학적으로 동등하지 않은 옥시메틸렌 그룹의 존재를 입증한다.

[0161]

옥시메틸렌 그룹 CH_2O ($I_{\text{CH}_2\text{O}} = 0.86$ H)에 대한 ^1H NMR 시그널의 시그널 강도와 PET-1 CH_2 그룹 ($I_{\text{PET-1}} = 6.58$ H)에 대한 ^1H NMR 시그널의 시그널 강도를 비교하였더니 몰비 $\text{CH}_2\text{O}:(\text{CH}_2)_2\text{O} = I_{\text{CH}_2\text{O}}:I_{\text{PET-1}}/2 = 0.26$ 이었다. 분자당 13.23 $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ - 단위의 평균 쇠 길이에 대해, 이는 평균, 분자당 3.44 옥시메틸렌 단위, 또는 쇠 말단당 1.72 옥시메틸렌 단위를 제공한다.

[0162]

글루타르 에스테르 단위 $\text{OC(O)(CH}_2)_3\text{C(O)O}$ ($I_{\text{GSE}} = 1.47$ H)에 대한 ^1H NMR 시그널의 시그널 강도와 PET-1 CH_2 그룹 ($I_{\text{PET-1}} = 6.58$ H)에 대한 ^1H NMR 시그널의 시그널 강도를 비교하였더니 몰비 $\text{COC(O)(CH}_2)_3\text{C(O)O}:(\text{CH}_2)_2\text{O} = I_{\text{GSE}}/3:I_{\text{PET-1}}/2 = 0.15$ 이었다. 분자당 13.23 $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ - 단위의 평균 쇠 길이에 대해, 이는 평균, 분자당 1.98 글루타르 에스테르 단위를 제공한다. 따라서, 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 중간체와 글루타르산 무수물의 반응은 99%의 전환율로 진행되었다.

[0163]

HMBC NMR 스펙트럼은 4.95–5.08 ppm의 범위내 ^1H 시그널에 대해 69.5 ppm에서의 PET-1 ^{13}C 시그널의 장거리 커플링을 보여주었으며, HSQC NMR 분광분석에 따라, 약 85 및 89 ppm에서의 ^{13}C 시그널에 대해 직접 커플링을 나타내었다. ^{13}C APT NMR에서의 양 시그널은 양의 극성을 갖고 옥시메틸렌 그룹에 기인할 수 있다. 또한, HMBC NMR 스펙트럼은 4.41–4.59 ppm의 범위내 ^1H 시그널에 대해 약 68 ppm에서의 PET-1 ^{13}C 시그널의 장거리 커플링을 보여주었으며, HSQC NMR 분광분석에 따라, 84–93 ppm에서 ^{13}C 시그널에 대해 직접 커플링을 나타내었다. ^{13}C APT NMR에서의 모든 이들 ^{13}C 시그널은 양의 극성을 갖고 옥시메틸렌 그룹에 기인할 수 있다. 약 89 ppm에서 옥시메틸렌 그룹의 ^{13}C 시그널은 약 3.4 ppm에서 ^1H NMR 시그널에 대해 장거리 커플링을 보여주었으며, 이는 PET-1의 종결 메틸렌 그룹에 기인할 수 있다. 이는 PET-1의 폴리에틸렌 옥사이드 블록이 폴리옥시메틸렌 블록에 공유적으로 결합되었음을 입증한다.

[0164]

HMBC NMR 스펙트럼은 4.95–5.08 ppm의 범위내 ^1H 시그널에 대해 172 ppm에서 글루타르 에스테르 단위에 기인할

수 있는 CO ¹³C 시그널의 장거리 커플링을 보여주었으며, HSQC NMR 분광분석에 따라 약 85 및 89 ppm에서 ¹³C 시그널에 대해 직접 커플링을 나타내었다. ¹³C APT NMR에서의 양 시그널은 양의 극성을 갖고 옥시메틸렌 그룹에 기인할 수 있다. 이는 글루타르 에스테르 단위가 폴리옥시메틸렌 블록에 공유적으로 결합되었음을 입증한다.

[0165] 화학적으로 동등하지 않은 옥시메틸렌 단위에 대해 이와 같이, 한편으로 PET-1 말단 그룹 및 다른 한편으로 글루타르 에스테르 단위의 장거리 커플링은 글루타르산 무수물과의 반응에 기인하는 글루타르 에스테르 단위 및 PET-1에 공유적으로 결합된 상이한 쇠 길이 n을 가지는 폴리옥시메틸렌 블록 (CH₂O)_n이 명확히 존재함을 나타내는 것이다. 따라서, 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 구조가 의심의 여지없이 입증되었다.

[0166] ESI-MS (FTMS + p):

[0167] ESI 질량 스펙트럼에서, 하기 시그널 시리즈가 확인되었고, 이는 다음 일반 실험식의 것으로 여겨질 수 있다:



시리즈 1 (a + b = 8): *m/z* (%) [m] = 839 (1) [8], 883 (5) [9], 927 (14) [10], 971 (28) [11], 1015 (42) [12], 1059 (48) [13], 1103 (46) [14], 1147 (37) [15], 1191 (27) [16], 1235 (19) [17], 1279 (16) [18], 1323 (15) [19], 1367 (17) [20].

시리즈 2 (a + b = 7): *m/z* (%) [m] = 809 (1) [8], 853 (5) [9], 897 (16) [10], 941 (35) [11], 985 (60) [12], 1029 (75) [13], 1073 (76) [14], 1117 (64) [15], 1161 (47) [16], 1205 (32) [17], 1249 (22) [18], 1293 (18) [19], 1337 (18) [20].

시리즈 3 (a + b = 6): *m/z* (%) [m] = 823 (5) [9], 867 (14) [10], 911 (38) [11], 955 (69) [12], 999 (93) [13], 1043 (100) [14], 1087 (87) [15], 1131 (64) [16], 1175 (42) [17], 1219 (27) [18], 1263 (18) [19], 1307 (13) [20].

시리즈 4 (a + b = 5): *m/z* (%) [m] = 793 (1) [9], 837 (5) [10], 881 (12) [11], 925 (26) [12], 969 (40) [13], 1013 (48) [14], 1057 (44) [15], 1101 (33) [16], 1145 (22) [17], 1189 (18) [18], 1233 (7) [19], 1277 (2) [20].

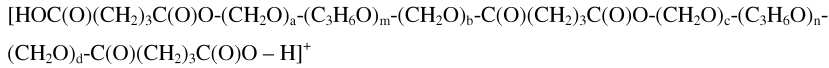
시리즈 5 (a + b = 4): *m/z* (%) [m] = 939 (1) [13], 983 (5) [14], 1027 (10) [15], 1071 (17) [16], 1115 (23) [17], 1159 (26) [18], 1203 (7) [25], 1247 (21) [20].

[0168] 시리즈 6 (a + b = 3): *m/z* (%) [m] = 909 (2) [13], 953 (5) [14], 997 (14) [15], 1041 (26) [16], 1085 (38) [17], 1129 (45) [18], 1173 (21) [25], 1217 (37) [20].

시리즈 7 (a + b = 2): *m/z* (%) [m] = 879 (1) [13], 923 (6) [14], 967 (15) [15], 1011 (33) [16], 1055 (51) [17], 1099 (61) [18], 1143 (62) [25], 1187 (52) [20].

[0169] 시리즈 8 (a + b = 1): *m/z* (%) [m] = 849 (1) [13], 893 (3) [14], 937 (8) [15], 981 (19) [16], 1025 (33) [17], 1069 (44) [18], 1113 (46) [25], 1157 (40) [20].

[0170] 또한, ESI 질량 스펙트럼은 폴리에틸렌 옥사이드 단위, 폴리옥시메틸렌 단위 및 3개의 글루타르 에스테르 단위를 함유하고, 다음의 일반 실험식에 배정될 수 있는 본 발명의 블록 공중합체에 대한 시그널을 나타낸다:



시리즈 9 (a + b + c + d = 3): m/z (%) [m+n] = 909 (1) [10], 953 (5) [11], 997 (14) [12], 1041 (27) [13], 1085 (38) [14], 1129 (45) [15], 1173 (44) [16], 1217 (37) [17], 1261 (29) [18], 1305 (21) [19], 1349 (19) [20], 1393 (20) [21], 1437 (26) [22], 1481 (32) [23], 1525 (39) [24], 1569 (45) [25], 1613 (49) [26], 1657 (49) [27], 1701 (45) [28], 1745 (39) [29], 1789 (32) [30], 1833 (25) [31], 1877 (17) [32], 1921 (12) [33], 1965 (8) [34], 2009 (5) [35], 2053 (5) [36], 2097 (2) [37].

시리즈 10 (a + b + c + d = 2): m/z (%) [m+n] = 879 (1) [10], 923 (6) [11], 967 (15) [12], 1011 (33) [13], 1055 (51) [14], 1099 (61) [15], 1143 (62) [16], 1187 (52) [17], 1231 (41) [18], 1275 (28) [19], 1319 (22) [20], 1363 (20) [21], 1407 (22) [22], 1451 (26) [23], 1495 (31) [24], 1539 (35) [25], 1583 (38) [26], 1627 (38) [27], 1671 (35) [28], 1715 (30) [29], 1759 (25) [30], 1803 (18) [31], 1847 (13) [32], 1891 (9) [33], 1935 (6) [34], 1979 (4) [35], 2023 (2) [36], 2067 (1) [37].

시리즈 11 (a + b + c + d = 1): m/z (%) [m+n] = 849 (1) [10], 893 (3) [11], 937 (9) [12], 981 (19) [13], 1025 (38) [14], 1069 (44) [15], 1113 (46) [16], 1157 (40) [17], 1201 (17) [18], 1245 (22) [19], 1289 (16) [20], 1333 (12) [21], 1377 (10) [22], 1421 (10) [23], 1465 (12) [24], 1509 (14) [25], 1553 (15) [26], 1597 (14) [27], 1641 (14) [28], 1685 (12) [29], 1729 (10) [30], 1773 (8) [31], 1817 (6) [32], 1861 (4) [33], 1905 (3) [34], 1979 (4) [35].

[0171]

[0172]

ESI 질량 스펙트럼은 폴리에틸렌 옥사이드 단위 (C₃H₆O)_m 뿐만 아니라 적어도 하나의 폴리옥시메틸렌 블록 (CH₂O)_a (여기서, a ≥ 1) 및 적어도 2개의 글루타르 에스테르 단위를 함유하고 따라서 본 발명의 관능화된 저분자량 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체에 해당하는 < 4500 g/mol의 분자량을 가지는 중합체가 획득되었음을 입증한다.

IR 분광분석: ν = 2870 (vb), 1732 (b, ν[C=O]), 1452 (w), 1411 (vw), 1349 (w), 1295 (vw), 1246 (w), 1093 (m), 994 (vw), 928 (m), 846 (w), 523 (w) cm⁻¹.

[0173]

[0174]

IR 스펙트럼은 파라포름알데히드의 IR 스펙트럼뿐만 아니라 PET-1의 IR 스펙트럼과도 동일하지 않다. 1732 cm⁻¹에서의 C=O 신축 진동은 글루타르 에스테르 단위에 기인할 수 있고 글루타르산 무수물에서의 C=O 신축 진동과 동일하지 않다. 이러한 밴드 발생은 종결 OH 그룹과 글루타르산 무수물의 반응이 성공적이었음을 입증한다.

[0175]

이에 따라, 본 발명의 실시예 1은 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체가 제조되고 생성된 중합체의 OH-관능성 말단 그룹이 카복실레이트 그룹으로 후속 전환되었음을 나타낸다.

[0176]

실시예 2: 카복실산-종결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체의 제조

[0177]

반응기 1에 우선 30 ml 운데칸중 29.83 g (0.331 mol)의 1,3,5-트리옥산 및 0.52 g (1.6 mmol)의 4-도데실벤젠 설펜산의 현탁액을 채웠다. 반응기 2는 460 mg (0.73 mmol)의 디부틸틴 디라우레이트 (DBTL), 22.6 g (69.5 mmol)의 탄산세슘 및 20.5 g (34.2 mmol)의 PET-1의 혼합물을 함유하였다. MFC 1에 연결된 우회 관을 통해, 브리지 개방된 전체 시스템을 CO₂로 20 bar 까지 가압하였다. 이어 브리지를 닫고, 기체 배출구 밸브를 통해 반응기 1 내 압력을 5 bar로 감압하였다. 브리지 차단하여 반응기 1 내 반응 혼합물을 65°C로 가열하고, 이 온도에서 1.5 시간동안 유지하였다. 반응기 2 내 반응 혼합물을 교반하면서 60°C에서 가열하였다. 브리지 온도를 170°C로 조절하였다. 반응기 1 내 반응 혼합물이 1.5 시간동안 65°C로 가열되면, 압력을 우회 관을 통해 CO₂로 20 bar로 조절하였다. 반응기 2 내 압력을 17 내지 19 bar의 값으로 조절하였다. 우회 관을 밀폐하고 질량 유량 조절기를 사용하여 일정한 CO₂ 유량 $\dot{V}_m = 160 \text{ ml/min}$ 을 이루었다. 나머지 실험동안 시스템내 총 압력을 MFC 2에 의해 20 bar로 일정하게 유지하였다. 이어, 반응기 1 내 온도를 일정한 CO₂로 유동하에 브리지 개방하여 110°C 까지 증가시켰다. 6 시간 후, 브리지를 밀폐하고, 반응기 2를 40°C로 식혔다. 이어, 40°C의 내부 온도에서 교반하면서, HPLC 펌프를 사용하여 20 mL 1,4-디옥산중 7.53 g (65.9 mmol)의 글루타르산 무수물의 용액을 5

mL/min의 유량으로 반응기 2에 도입하였다. 도입을 마친 후, 반응기 2 내 반응 혼합물을 100°C에서 16 시간 교반하였다. 이어서, 시스템을 실온으로 식힌 다음, 반응기 1 및 반응기 2 내의 압력을 별도로 해제하였다. 반응기 2로부터 점성의 무색 오일을 제거하였다.

- [0178] 점도: 생성물은 10 내지 162 s⁻¹의 전단 속도 범위에서 전단-농후(shear-thickening) 거동을, 162 내지 1000 s⁻¹의 전단 속도 범위에서 전단-박화(shear-thinning) 거동을 나타내었다.
- [0179] 전단 속도 10 s⁻¹에서의 점도: 3056 mPa · s
- [0180] 전단 속도 162 s⁻¹에서의 점도: 3173 mPa · s
- [0181] 전단 속도 1000 s⁻¹에서의 점도: 2986 mPa · s
- [0182] ¹H NMR 분광분석 (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.75–0.88 (m, 0.359 H), 1.12–1.27 (m, 1.082 H), 1.78–1.96 (m, 2.988 H, -C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OH), 2.20–2.43 (m, 6.099 H, -C(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OH), 3.36–3.44 (m, 0.311 H, PET-1-CH₂), 3.44–3.69 (m, 45.87 H, PET-1-CH₂), 3.69–3.80 (m, 2.148 H, PET-1-CH₂), 4.10–4.20 (m, 0.656 H), 4.70–4.80 (m, 1.595 H, OCH₂O), 4.80–4.90 (m, 1.602 H, OCH₂O), 5.09 (s, 0.433 H, OCH₂O), 5.19–5.26 (m, 1.112 H, OCH₂O), 5.26–5.31 (m, 0.999 H, OCH₂O), 9.17 (bs, 1.859 H) ppm.
- [0183] 4.7 내지 5.3 ppm의 범위에서 ¹H NMR 스펙트럼내 다수의 시그널 발생은 상이한 쇠 길이를 가지는 (CH₂O)_n 블록내 화학적으로 동등하지 않은 옥시메틸렌 그룹의 존재를 입증한다.
- [0184] 옥시메틸렌 그룹 CH₂O (I_{CH₂O} = 5.74 H)에 대한 ¹H NMR 시그널의 시그널 강도와 PET-1 CH₂ 그룹 (I_{PET-1} = 48.33 H)에 대한 ¹H NMR 시그널의 시그널 강도를 비교하였더니 몰비 CH₂O:(CH₂)₂O = I_{CH₂O}:I_{PET-1}/2 = 0.24이었다. 분자당 13.23 (CH₂)₂O- 단위의 평균 쇠 길이에 대해, 평균 분자당 3.16 옥시메틸렌 단위를 제공한다.
- [0185] 글루타르 에스테르 단위 OC(O)(CH₂)₃C(O)O (I_{GSE} = 9.09 H)에 대한 ¹H NMR 시그널의 시그널 강도와 PET-1 CH₂ 그룹 (I_{PET-1} = 48.33 H)에 대한 ¹H NMR 시그널의 시그널 강도를 비교하였더니 몰비 OC(O)(CH₂)₃C(O)O:(CH₂)₂O = I_{GSE}/3:I_{PET-1}/2 = 0.13이었다. 분자당 13.23 (CH₂)₂O- 단위의 평균 쇠 길이에 대해, 평균 분자당 1.72 글루타르 에스테르 단위를 제공한다. 따라서, 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 중간체와 글루타르산 무수물의 반응은 86%의 전환율로 진행되었다.
- [0186] IR 분광분석: ν = 2867 (m), 1732 (m, ν[C=O]), 1558 (vw), 1452 (w), 1412 (w), 1350 (w), 1291 (w), 1247 (w), 1097 (vs), 1040 (m), 995 (m), 946 (m), 871 (m), 848 (m), 614 (vw), 523 (w) cm⁻¹.
- [0187] IR 스펙트럼은 파라포름알데히드의 IR 스펙트럼뿐 아니라 PET-1의 IR 스펙트럼과도 동일하지 않다. 1732 cm⁻¹에서의 C=O 신축 진동은 글루타르 에스테르 단위에 기인할 수 있고 글루타르산 무수물에서의 C=O 신축 진동과 동일하지 않다. 이러한 밴드 발생은 종결 OH 그룹과 글루타르산 무수물의 반응이 성공적이었음을 입증한다.
- [0188] 이에 따라, 본 발명의 실시예 2는 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체가 제조되고 생성된 중합체의 OH-관능성 말단 그룹이 카복실레이트 그룹으로 후속 전환되었음을 나타낸다.
- [0189] 실시예 3: 실시예 2에서 수득된 카복실산-종결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 이소시아네이트 1의 반응
- [0190] 비이커에 우선 실시예 2에서 수득된 카복실산-종결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 5.02 g, 0.25 mL의 물 및 10.3 mg (0.016 mmol)의 디부틸틴 디라우레이트 (DBTL)를 채우고, 혼합물을 60°C로 가열하였다. 이어서, 0.62 g의 이소시아네이트 1을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 격렬히 교반하였다. 3 초 후, 상당량의 폼 형성이 관찰되었고, 20 초 후 가라앉았다. 황색 겔을 수득하였다.
- [0191] 출발 물질과 달리, 생성된 생성물은 디클로로메탄 및 THF에 불용성이었다. 이는 이소시아네이트 1과의 반응이

고 분자량의 불용성 중합체를 제공하였음을 입증하는 것이다.

- [0192] 점도: 생성물은 전단-박화 거동을 나타내었다.
- [0193] 전단 속도 0.01 s^{-1} 에서의 점도: $10 \text{ } 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- [0194] 전단 속도 927 s^{-1} 에서의 점도: $8684 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- [0195] 점도는 실시예 2에서 수득되고 여기에 사용된 카복실산-중결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 (점도 2986 내지 3173 $\text{mPa} \cdot \text{s}$)과 비교하여 전체 전단 속도 측정 범위에 걸쳐 뚜렷이 증가되었다. 이는 고 분자량의 중합체를 제공하기 위한 이소시아네이트 1과의 반응이 성공적이었음을 나타낸다.
- [0196] 따라서 실시예 3은 카복실산-중결 폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 디이소시아네이트의 반응이 고 분자량의 중합체를 제공하였음을 입증한다.
- [0197] 실시예 4: 실시예 2에서 수득된 카복실산-중결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 페닐 글리시딜 에테르의 반응
- [0198] 실시예 2에서 수득된 5.04 g의 카복실산-중결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체를 26.7 mg (0.102 mmol)의 트리페닐포스핀 및 1.41 g (9.39 mmol)의 페닐 글리시딜 에테르 (PGE)과 함께 유리 플라스크에 계량하고, 혼합물을 80°C 에서 환류하에 18 시간동안 교반하였는데, 이 동안 혼합물의 색이 황색에서 암적색으로 변화하였다. 생성물을 얻은 채로 추가 사용하였다.
- [0199] 점도: 생성물은 전단-박화 거동을 나타내었다.
- [0200] 전단 속도 0.01 s^{-1} 에서의 점도: $3890 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- [0201] 전단 속도 589 s^{-1} 에서의 점도: $3658 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- [0202] 전단 속도 1000 s^{-1} 에서의 점도: $3574 \text{ mPa} \cdot \text{s}$
- [0203] $T_g = -42.59^\circ\text{C}$

 $^1\text{H NMR}$ 분광분석 (400 MHz , CDCl_3): $\delta = 0.79\text{--}0.88$ (m, 0.135 H), 1.15–1.30 (m, 0.465 H), 1.81–2.01 (m, 1.971 H, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$), 2.17–2.49 (m, 3.892 H, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$), 3.38–3.45 (m, 0.181 H), 3.45–3.72 (m, 29.28 H, PET-1- CH_2), 3.72–3.88 (m, 1.301 H, PET- CH_2), 3.91–4.02 (m, 1.622 H), 4.02–4.36 (m, 5.773 H, PGE-CH/PGE/ CH_2), 4.36–4.50 (0.257 H), 4.74–4.82 (m, 0.256 H, OCH_2O), 4.82–4.89 (m, 0.243 H, OCH_2O), 5.12 (s, 0.187 H, OCH_2O), 5.15–5.39 (m, 0.956 H), OCH_2O), 6.80–6.97 (m, 3.000 H, PGE- CH_{ar}), 7.17–7.39 (m, 2.160 H, PGE- $\text{CH}_{\text{ar}}/\text{CHCl}_3$), 7.39–7.48 (m, 0.105 H, PPh_3), 7.48–7.55 (m, 0.0458 H, PPh_3), 7.57–7.67 (m, 0.0896 H, PPh_3) ppm.
- [0204]
- [0205] $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼은 4.02–4.38 ppm의 범위 및 방향족 범위 (6.80–7.39 ppm)에서 새로운 시그널을 나타내었는데, 이는 2-하이드록시-3-페녹시프로필옥시 그룹 $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 페닐 글리시딜 에테르 도입 (PGE- CH_2 또는 PGE-CH 및 PGE- CH_{ar} 로 배정)을 제시한다. PGE- CH_{ar} (6.80–6.97 ppm, 3 H) 및 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ (1.81–2.01 ppm, 1.971 H)에 대한 적분비는 중결 카복실산 그룹과 페닐 글리시딜 에테르의 반응이 정량적으로 진행되었음을 증명하였다.
- [0206] 실시예 5: 실시예 4에서 수득된 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 이소시아네이트 1의 반응
- [0207] 비이커에 우선 실시예 4에서 수득된 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 4.13 g, 0.25 mL의 물 및 8.0 mg (0.013 mmol)의 DBTL을 채우고, 혼합물을 60°C 로 가열하였다. 이어서, 0.62 g의 이소시아네이트 1을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 격렬히 교반하였다. 4 초 후, 상당량의 폼 형성이 관찰되었고, 20 초 후 가라앉았다. 갈색 겔을 수득하였다.
- [0208] 출발 물질과 달리, 생성된 생성물은 디클로로메탄 및 THF에 불용성이었다. 이는 이소시아네이트 1과의 반응이

고 분자량의 불용성 중합체를 제공하였음을 입증하는 것이다.

[0209]

점도: 생성물은 전단-박화 거동을 나타내었다.

[0210]

전단 속도 3.35 s^{-1} 에서의 점도: $1\,447\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

[0211]

전단 속도 1000 s^{-1} 에서의 점도: $31\,950 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

[0212]

점도는 실시예 4에서 수득되고 여기에 사용된 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 (점도 3574 내지 3890 $\text{mPa} \cdot \text{s}$)와 비교하여 전체 전단 속도 측정 범위에 걸쳐 뚜렷이 증가되었다. 이는 고 분자량의 중합체를 제공하기 위한 이소시아네이트 1과의 반응이 성공적이었음을 나타낸다.

[0213]

$T_g = -29.41^\circ\text{C}$

[0214]

실시예 4에서 수득되고 여기에 사용된 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체 ($T_g = -42.59^\circ\text{C}$)에 비해, 이소시아네이트 1과의 반응 후 유리전이 온도가 뚜렷이 증가되었다. 이는 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 이소시아네이트의 반응이 성공적이었음을 나타낸다.

[0215]

실시예 4에서 수득된 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 이소시아네이트 1의 반응 후, 점도 및 유리전이 온도가 뚜렷이 증가되었다. 이는 고 분자량의 폴리우레탄 중합체를 제공하기 위한 이소시아네이트 1과의 반응이 일어났음을 나타낸다.

[0216]

따라서 실시예 4 및 5는 카복실산-중결 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체와 에폭사이드의 반응으로 하이드록시-관능화된 폴리에틸렌 옥사이드-폴리옥시메틸렌 블록 공중합체가 제공되었고 이것과 디이소시아네이트와의 후속 반응으로 폴리우레탄 중합체가 제공되었음을 입증한다.

도면

도면1

